



# Biodegradering van sintetiese gas-tot-vloeistof-diesel, biodiesel en hul mengsels

## Authors:

Randal M.C. Albertus<sup>1</sup>  
Adriaan J. Reinecke<sup>1</sup>

## Affiliations:

<sup>1</sup>Department of Botany  
and Zoology, Stellenbosch  
University, South Africa

## Correspondence to:

Adriaan Reinecke

## Email:

ajr@sun.ac.za

## Postal address:

Private Bag X1, Stellenbosch  
7600, South Africa

## Dates:

Received: 01 Apr. 2015

Accepted: 08 Sept. 2015

Published: 30 Nov. 2015

## How to cite this article:

Albertus, R.M.C. & Reinecke,  
A.J., 2015, 'Biodegradering  
van sintetiese gas-tot-  
vloeistof-diesel, biodiesel  
en hul mengsels', *Suid-  
Afrikaanse Tydskrif vir  
Natuurwetenskap en  
Tegnologie* 34(1), Art.  
#1302, 6 pages. [http://  
dx.doi.org/10.4102/satnt.  
v34i1.1302](http://dx.doi.org/10.4102/satnt.v34i1.1302)

## Copyright:

© 2015. The Authors.  
Licensee: AOSIS  
OpenJournals. This work is  
licensed under the Creative  
Commons Attribution  
License.

Volhoubare en hernubare alternatiewe vir petroleumbrandstowwe word ondersoek vanweë die toenemende aanvraag na brandstof in die vervoerbedryf. Sintetiese brandstowwe soos diesel word van natuurlike gas en steenkool geproduseer, via die Fischer-Tropsch-sinteseproses. Biodiesel kan 'n aantreklike alternatief vir petroleumgebaseerde diesel wees omdat die fisiese eienskappe daarvan soortgelyk is aan dié van petrodiesel en dit vervoer en gestoor kan word deur van bestaande infrastruktuur gebruik te maak. Die biodegradeerbaarheid van sintetiese diesel en biodieselmengsels is ondersoek deur van respirometriegebruikte maak. Die doel was om vast te stel of biodiesel die biodegradeerbaarheid van die mengsels kan bevorder in vergelyking met sintetiese petrodiesel. Bykomend is 'n model ontwikkel om die biodegradeerbaarheid van die diesel en diesel-/biodieselmengsels te voorspel deur benutting van die molekulêre samestelling van die brandstowwe en die BLOWIN V.4.10, EPISuite-voorspellingsagteware. Die byvoeging van biodiesel tot sintetiese diesel het die biodegradeerbaarheid van die mengsels bevorder. Die byvoeging van minder as 1% biodiesel het die biodegraderingsklassifikasie vanaf inherent biodegradeerbaar tot geredelik biodegradeerbaar verbeter. Die byvoeging van biodiesel tot petroleumgebaseerde diesel kan gebruik word om die ontwikkeling van hernubare alternatiewe aan te moedig, aangesien die mengsels beter biodegradeer as petroleumdiesel. Die voordele van biodiesel om die remediëring van koolwaterstofkontaminasie te bevorder, is ook bevestig.

**Biodegradation of gas-to-liquids synthetic diesel, biodiesel and their blends.** Sustainable renewable alternatives to petroleum fuels are being investigated because of the growing demand for transportation fuel. Synthetic fuels like diesel are produced from natural gas and coal feed stocks, via the Fischer-Tropsch synthesis process. Biodiesel can be an attractive alternative to petroleum-derived diesel because its physical properties are similar to those of petrodiesel and it can be transported by and stored in existing infrastructure. The biodegradability of synthetic diesel and biodiesel blends were determined, using respirometry to establish whether the biodiesel could enhance the biodegradability of the blends when compared to the synthetic petroleum diesel. In addition, a model was developed to estimate the biodegradability of the diesel and diesel/biodiesel blends using the molecular composition of the fuels and a prediction software program. The addition of biodiesel to synthetic diesel enhanced the biodegradability of the blends. Less than 1% biodiesel addition improved the degradability classification from inherently biodegradable to readily biodegradable. The addition of biodiesel to petroleum-derived diesel could promote the use of renewable alternatives because the blends have superior biodegradability compared to petroleum diesel. The benefit of using biodiesel to enhance the remediation of hydrocarbon contamination was also confirmed.

## Inleiding

Die toenemende aanvraag na petroleumbrandstowwe plaas druk op tradisionele oliereserwes. Die gebruik van alternatiewe voedingsbronne soos natuurlike gas om vloeibare petroleumbrandstowwe te produseer, neem steeds toe en gas-tot-vloeistof-prosesse (GTV) word aantreklik om die produksie van veral sintetiese dieselbrandstowwe te verhoog.

GTV-aanlegte produseer vloeibare brandstowwe soos diesel, nafta, basiese smeerolies en petroleumbronne vir chemikalieë. Die Fischer-Tropsch-sintese (FT) van natuurlike gas is tans die kostevoordeligste roete tot sintetiese gas (singas), asook ander waardetoevoegende produkte. Die ultrakoon diesel wat via die FT-prosesse verkry word, kan in die suiwer vorm as vervoerbrandstof gebruik word of in mengsels met konvensionele diesel wat uit die ru-vorm verkry is (Wu *et al.* 2007).

Biobrandstowwe is 'n aantreklike alternatief vir petroleumgebaseerde brandstowwe omdat hulle van hernubare bronne soos plant-biomassa, alge en dierevette geproduseer word deur prosesse

## Read online:



Scan this QR  
code with your  
smart phone or  
mobile device  
to read online.



soos fermentasie en transesterifikasie. Biodiesel is een van die prominentste biobrandstowwe (Knothe, Krahl & Van Gerpen 2005; Mittelbach & Remschmidt 2004) van ons tyd en bestaan uit vetsuur-alkielesters wat uit plantolies en dierevette verkry word of uit olieproduserende alge (Demirbas 2007). Dit is geskik om as plaasvervanger vir petrodiesel gebruik te word, want die fisiese eienskappe daarvan is soortgelyk; dit kan ekonomies met petrodiesel kompeteer, hoewel dit onderhewig kan wees aan verskeie veranderlikes wat ekonomiese volhoubaarheid kan beïnvloed (Yeboah *et al.* 2013); dit kan deur en in die bestaande infrastruktuur vervoer en geberg word en kan met min of geen aanpassings in konvensionele enjins met kompressie-ontbranding gebruik word. Bykomend word biodiesel as 'n hernubare energiebron beskou wat uit 'n omgewingsoogpunt meer aanvaarbaar is as petrodiesel weens laasgenoemde se hoër biodegradeerbaarheid in die omgewing, en dit het 'n laer swawel- en aromatiese koolwaterstofinhoud, asook deeltjie-inhoud in die verbrandingsuitlate (Demirbas 2007). Die wêreldleiers op die gebied van biodieselproduksie in 2005 was Duitsland (1919ML/annum uit raapsaad), gevolg deur Frankryk (511ML/annum uit sojabone) en die VSA (291ML/annum uit raapsaad) (Escobar *et al.* 2009).

Biodiesel kan die biodegradeerbaarheid van petroleumdiesel verhoog, volgens Taylor en Jones (2001), Wilkinson, Nicklin en Nicklin (2002), Pereira en Mudge (2004), Horel en Schiewer (2011). Dit kan voordelig wees vir die omgewing. Dit kan egter ook nadelige gevolge inhou vir die berging van die brandstof (Bücker *et al.* 2011), omdat biodegradering van die gestoorde brandstof die eienskappe daarvan kan verander sodat dit nie meer aan die spesifikasies voldoen nie. Navorsing deur Lapinskiene, Martinkus en Rebzdaitė (2006) en Khan, Warith en Luk (2007) dui daarop dat mengsels van biodiesel met dieselloorte wat uit die ru-vorm verkry is, meer aanvaarbaar is vir die omgewing as die soorte diesel wat slegs uit die ru-vorm kom omdat hulle minder giftig is vir akwatiese organismes en 'n hoër biodegraderingskoers in die omgewing het. Volgens Passman (2013) kan dit die eienskappe van die brandstof en die bergingsinfrastruktuur nadelig beïnvloed en korrosie bevorder.

Die huidige studie is daarop gemik om biodiesel met GTV-diesel te vergelyk in terme van die biodegraderingskoers. Voorts is die uitwerking wat die byvoeging van biodiesel by GTV-diesel het, ondersoek wat biodegradeerbaarheid betref. Die oogmerk is om by te dra tot die ontwikkeling van 'n model waarvan die biodegradeerbaarheid van mengsels van biodiesel/GTV-diesel voorspel kan word deur middel van 'n mengmodel wat gebaseer is op die bydraende molekulêre samestellings van die verskillende soorte diesel en dieselmengsels wat gebruik word.

## Materiaal en metodes

Biodiesel uit sojaboon en GTV-diesels is verkry van die Fuels Technology Research Group by Sasol Technology, Sasolburg, Suid-Afrika. Die biodiesel/GTV-dieselmengsels is op 'n volume-basis voorberei soos aangedui in Tabel 1.

Die biodegraderingstudies van die onderskeie dieselloorte is met behulp van manometriese respirometrie uitgevoer volgens die 301F-toetsreeks wat 'geredelik biodegradeerbaar' is ('*ready biodegradability*' [sic]) volgens die OECD-ri glyne vir die toets van chemikalieë (OECD 1992). Die gemiddelde molekulêre massa en empiriese formule is bereken vanaf die chemiese samestelling van die onderskeie soorte diesel wat vervolgens gebruik is om die teoretiese suurstofaanvraag (ThOD) te bepaal. Biodegradeerbaarheidstoets is uitgevoer met behulp van 'n aerobiese respirometer van Coordinated Environmental Services (CES). 'n Afgemete volume van die geïnokuleerde mineraalmedium, bevattende 'n bekende hoeveelheid van die toetsstof, is as die enigste, nominale bron van organiese koolstof in die toets gebruik. Die biologies behandelde finale uitvloeisel, wat mikro-organismes bevat vanaf 'n rioolverwerkingsaanleg wat hoofsaaklik huishoudelike riool behandel (> 90%), is as inokulum vir die toets gebruik.

Die biodiesel, GTV-diesel en mengsels is in triplikaat getoets met 'n gemiddelde nominale konsentrasie van 27 mg l<sup>-1</sup> (die ekwivalent van 94 mg ThOD l<sup>-1</sup> ± 4 mg ThOD l<sup>-1</sup>). Die toetsflesse, elk met 1 L mineralemedium, is met 27 mg ± 1 mg van die toetsmonsters gedoseer wat op 21 mm Whatman GF/A-glasvesel-filtreerpapier geabsorbeer en op 'n vierdesimale Sartorius-balans geweeg is. Die toets het as kontrole ook duplikaat, blanko flesse ingesluit wat slegs mineralemedium, glasvesel-filtreerpapier en inokulum bevat het. Bykomend het die toets as verwysingsmateriaal ook natriumasetaat ingesluit wat daarvoor bekend is dat dit vinnig biodegradeer. Die toets is in duplikaat uitgevoer met die mineralemedium, glasvesel-filtreerpapier en 90 ± 1 mg-natriumasetaat (die ekwivalent van 70 mgThOD l<sup>-1</sup> ± 1 mgThOD l<sup>-1</sup>).

Die slaagvlak vir 'geredelik(e) biodegradeerbaarheid' ('*ready biodegradability*' [sic]) wanneer respirometriese metodes gebruik word, is daarop gemik om 60% ThOD binne 28 dae te bereik. Die slaagwaarde is veronderstel om binne tien dae vanaf die aanvang van die degradering bereik te word en word geneem op die tydstop wanneer 10% van die stof gedegradear het. Chemikalieë wat die slaagvlak ná die perk van 28 dae bereik, word nie geredelik biodegradeerbaar geag te wees nie.

**TABEL 1:** Die biodiesel, gas-tot-vloeistof-prosesse-diesel en die mengsels wat in die studie gebruik is.

Mengsels	GTV-diesel	Biodiesel
GTV-diesel	100	-
B <sub>100</sub>	-	100
B <sub>50</sub>	50	50
B <sub>25</sub>	75	25
B <sub>12.5</sub>	87.5	12.5
B <sub>6.4</sub>	93.6	6.4
B <sub>3.2</sub>	96.8	3.2
B <sub>1.6</sub>	98.4	1.6
B <sub>0.8</sub>	99.2	0.8
B <sub>0.4</sub>	99.6	0.4
B <sub>0.2</sub>	99.8	0.2
B <sub>0.1</sub>	99.9	0.1



Ten einde as 'geredelik biodegradeerbaar' geklassifiseer te word wanneer respirometriese metodes gebruik word, moet 'n stof 60% ThOD binne 28 dae bereik. Sestig persent van die stof moet dus binne tien dae afgebreek wees. Sodra 10% van die stof afgebreek is, begin die periode van tien dae waartydens 60% van die stof in totaal afgebreek moet wees sodat die stof eindelik geklassifiseer kan word as 'geredelik biodegradeerbaar'. Indien die periode oorskry word (m.a.w. minder as 60% binne die tien dae), word die stof nie as geredelik degradable beskou nie.

Die identifikasie en kwantifisering van die onderskeie soorte diesel om die gebruik van skattingsmodelle ('*estimation models*') moontlik te maak, is met behulp van tweedimensionele gaschromatografie (2-D GC) gedoen. Die analise van elke soort diesel is met behulp van 'n Pegasus 4D-instrument uitgevoer wat toegerus is met massaspektrometriese tyd-van-vlug-detektore (FID) met vlam-ionisasie ('*time-of-flight mass spectrometric*') (TOF-MS) vanaf Leco Corporation (St. Joseph MI, USA). Die modulatieperiode was sewe sekondes. 'n Konstante heliumdraergasvloeï van 1.2 mL per minuut is gehandhaaf met 'n verdelingsverhouding van 400:1 en 'n inspuitsvolume van 0.1 mL. TOF-MS is gebruik vir die identifikasie van verbindings. Die FID is gebruik vir kwantifisering. TOF-MS en FID-gegevens is by 100 spektra (punte)/seconde versamel.

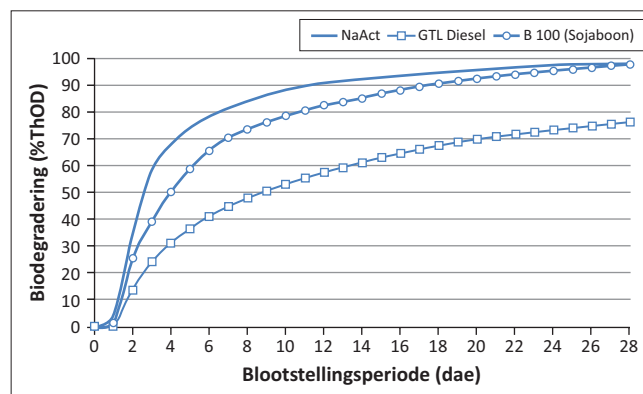
Die biodegradering (Tabel 2) is met behulp van die BIOWIN V.4.10 EPISuite-voorspellingsagteware bepaal wat deur Girling en Fisk (2006) ontwikkel is. Die individuele komponente van die brandstowwe is volgens die Biowin 3-uitsetwaardes van die volledige biodegraderingsmodelle ('*ultimate biodegradation models*') gekarakteriseer, waarvolgens stowwe met waardes  $\geq 3.3$  as geredelik biodegradeerbaar beskou word en voldoen aan die perk van tien dae (RB); stowwe met waardes  $\geq 3.0$  word beskou as redelik biodegradeerbaar en voldoen nie aan die betrokke perkvoorwaarde nie (RBN); stowwe met waardes  $\geq 2.8$  word beskou as inherent redelik biodegradeerbaar (IB) en voldoen wel aan die kriteria; stowwe met waardes  $< 2.8$  word beskou as inherent redelik biodegradeerbaar en voldoen nie aan die kriteria nie (IBN). Hierdie afsnywaardes is vanaf Girling en

Fisk (2006) verkry wat dit weer vanuit Hansveit (1992) en Solano-Serena *et al.* (2000) se eksperimentele gegewens vir koolwaterstowwe afgelei het en wat volgens die 'BIOWIN 3 Ultimate model' voorspel is.

## Resultate

Die biodegraderingskoers van die GTV-diesel-, biodiesel- en 10 GTL/biodieselmengsels wat met die respirometriese metode ondersoek is volgens OECD 301F (1992) en die berekende biodegraderingskoers vanaf die ThOD, gebaseer op die individuele komponente van die GTV-diesel en biodiesel (m.b.v. 2-D GC ontledingstegnieke), het getoon dat die biodiesel voldoen het aan die kriteria vir geredelike biodegradeerbaarheid (Figure 1 en 2; Tabel 3). Die GTV-diesel het egter nie aan hierdie kriteria voldoen nie. Die 2-D GC-gegevens is ook gebruik om 'n skatting van die biodegraderingspotensiaal met behulp van die BIOWIN V.4.10 EPISuite-voorspellingsagteware te verkry.

Die aanvanklike skatting vir die GTV-diesel is uitgevoer met die koolwaterstofkomponent van die Ultimate Biodegradation BIOWIN-uitset en vir die biodiesel met die vetsuurmetielesterkomponent (FAME) soos ook analities gebruik deur Leung, Koo en Guo (2006) in degraderingstudies met biodiesel en



Nota: Natriumasetaat (NaAct) is as verwysingsmateriaal gebruik (standaardafwykings word in Tabel 3 gegee).

**FIGUUR 1:** Biodegradering van B100 sojaboonbiodiesel en gas-tot-vloeistof-prosesse-diesel volgens die OECD 301F metode.

**TABEL 2:** Die geskatte hoogste biodegraderingskoers en biodegraderingsklassifikasie van die GTV- diesel (=GTL), biodiesel (BD) en GTV-diesel/biodieselmengsels.

Mengsels	Skatting en klassifikasie		Gemodifiseerd	
	Hoogste biodegradering	Biodegraderings- klassifikasie	Hoogste biodegradering	Biodegraderings- klassifikasie
GTL	3.150	RBN	3.299	RB
Biodiesel	2.990	IB	3.400	RB
0.1 BD:99.9 GTL	3.150	RBN	3.299	RBN
0.2 BD:99.8 GTL	3.150	RBN	3.299	RBN
0.4 BD:99.6 GTL	3.149	RBN	3.299	RBN
0.8 BD:99.2 GTL	3.149	RBN	3.300	RB
1.6 BD:98.4 GTL	3.147	RBN	3.301	RB
3.2 BD:96.8 GTL	3.145	RBN	3.302	RB
6.4 BD:93.6 GTL	3.140	RBN	3.305	RB
12.5 BD:87.5 GTL	3.130	RBN	3.312	RB
25 BD:75 GTL	3.110	RBN	3.324	RB
50 BD:50 GTL	3.070	RBN	3.350	RB

Nota: Hul gemodifiseerde skatting en klassifikasie word ook getoon.

RB, Redelik biodegradeerbaar; RBN, Redelik biodegradeerbaar, haal nie die tiendaagse-perk; IB, Inherent redelik biodegradeerbaar; IBN, Inherent redelik biodegradeerbaar, voldoen nie aan die kriteria nie.



gebaseer op veranderinge in die vetsuurverhoudings. Die aanvanklike biodegradering van die biodiesel is geskat as IB. Die bevinding is gebaseer op die resultaat van die Ultimate Biodegradation BIOWIN-uitset wat op sy beurt gebaseer is op 'n relatief hoë oktanol-water-verdelingskoëffisiënt ( $K_{ow}$ ). Hoewel die sagtewareprogram dit as redelik biodegradeerbaar aangedui het, is die waarde van 2.99 benede die 3.30-perk vir geredelike biodegradeerbaarheid wat in hierdie studie gebruik is.

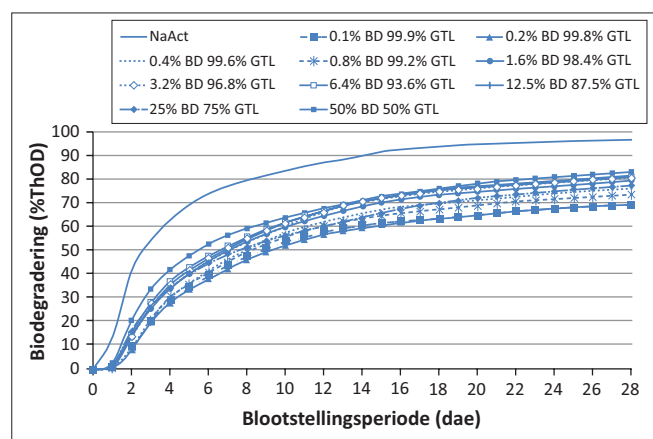
'n Gemodifiseerde biodegraderingskattings- en -klassifikasie is uitgevoer deur van eksperimentele biodegraderingsgegewens gebruik te maak en dit in te pas by die sogenaamde 'ultimate' of volledigste biodegraderingskattings om te kompenseer vir die versterkte/verhoogde biodegradering wat deur die byvoeging van biodiesel veroorsaak kon word. Eerstens moes vir die biodiesel gekorrigeer word en 'n waarde van 3.4 volledigste biodegradeerbaarheidswaarde (die sogenaamde 'ultimate biodegradability score') is toegeken, gebaseer op die hoë eksperimentele biodegraderingskoers wat in die toetse verkry is. Selfs as aan die biodiesel 'n maksimum waarde van 5 toegeken sou word, kon die mengsels steeds nie 'n klassifikasie van redelik biodegradeerbaar behaal nie.

Die teorie dat biodiesel die biochemiese transformasie van ander, dikwels meer komplekse koolwaterstofs substrate

**TABEL 3:** Biodegradering en standaardafwyking van biodiesel / GTV-dieselmengsels na 28 dae met die respirometrietoets en die gepaardgaande variasiekoëffisiënte.

% Biodiesel by GTV-diesel gevoeg	28 dae-biodegradering [% ThOD $\pm$ StAfw]	28 dae-koëffisiënt van variasie
0.1	69.43 $\pm$ 4.2	6.05
0.2	69.08 $\pm$ 4.1	5.94
0.4	76.20 $\pm$ 3.9	5.12
0.8	73.55 $\pm$ 7.7	10.47
1.6	79.48 $\pm$ 2.1	2.64
3.2	80.90 $\pm$ 3.6	4.45
6.4	80.64 $\pm$ 4.1	5.08
12.5	81.46 $\pm$ 4.0	4.91
25	77.42 $\pm$ 2.5	3.23
50	83.21 $\pm$ 3.2	3.85

GTV, gas-tot-vloeistof-prosesse.



Nota: Natriumasetaat (NaAct) is as verwysingsstof gebruik (standaardafwykings word in Tabel 3 gegee).

**FIGUUR 2:** Biodegradering van biodiesel (BD) en gas-tot-vloeistof-prosesse-dieselmengsels (GTL) in verskeie verhoudings volgens die OECD 301F-metode.

kan bevorder, is ondersoek. Die teorie word onderskryf deur die navorsing van Miller en Mudge (1997), Pereira en Mudge (2004) en Pasqualino, Mantané en Salvadó (2006). 'n Verhoging van die geskatte hoogste degraderingsuitset van die GTV-diesel met 4.73% (vanaf 3.15 tot 3.29), het die eksperimentele biodegraderingskoerse gereflekteer.

## Bespreking

Biodiesel het die hoogte biodegraderingskoers gehad in vergelyking met die soorte diesel van petroleumorsprong. Die byvoeging van biodiesel tot diesel, wat vanaf ru-olie verkry is, het die biodegraderingskoers verhoog. Die verbetering in die biodegraderingskoers is op dag 12 waargeneem, wat normaalweg die afsnytyd is vir die tiendae-venster of -grens volgens die toetsvoorskrifte. Ook Pasqualino *et al.* (2006) het bevind dat die byvoeging van biodiesel tot diesel en petroleumbrandstof die biodegradeerbaarheid van die mengsels verhoog het en meen dat die byvoeging van biodiesel met sukses gebruik kan word om by te dra tot 'n oplossing om lokaliteite wat met fossielbrandstof gekontamineer is te remedieer. Die resultate van die huidige studie het aangedui dat die byvoeging van selfs klein hoeveelhede biodiesel by diesel wat vanaf ru-olie verkry is, die biodegraderingskoers van mengsels kan verhoog in vergelyking met dié van diesel wat uitsluitlik vanaf ru-olie kom. 'n Verklaring hiervoor is dat biodiesel soos 'n nievolatiele, organiese oplosmiddel kan funksioneer wanneer dit met koolwaterstowwe vermeng word. Mudge en Pereira (1999) het bevind dat biodiesel in staat is om die langketting-alifatiese en poli-aromatiese koolwaterstowwe op te los en in die omgewing te mobiliseer. Voorts het Miller en Mudge (1997) en Pereira en Mudge (2004) die nuttigheid van diesel aangetoon om ru-olie vanuit tussengety-sedimente te verwyder. Hulle skryf dit toe aan die oplosende eienskappe van die biodiesel. Hierdie oploseienskappe van die biodieselmengsels met TL-diesel kan die hidrofobiese, alifatiese en aromatiese molekules meer biobeskikbaar maak vir die mikro-organismes tydens die biodegraderingsproses in die toetsflesse en sodoende die biodegradering van die mengsel bevorder.

Die biodegraderingskoerse het toegeneem saam met die toename in bygevoegde biodiesel. Statisties het byvoeging van 0.8% biodiesel meer as 60% biodegradering binne die tiendae-venster bereik en selfs meer as 70% biodegradering teen die einde van die toetsperiode van 28 dae. Die regressie-analise, deur van gemiddelde biodegraderingskoerse gebruik te maak op dag 12 en dag 28 van die toets, het aangedui dat die byvoeging van so min soos 0.28% van die sojaboonbiodiesel nodig was om die vereiste tien dae van die toets te bereik en dat 2.69% van die sojaboondiesel nodig was om biodegradering van 65% binne die tiendae-periode te bereik en vir veranderlikheid in die toets voorsiening te maak. Die neiging van verhoogde biodegradeerbaarheid met verhoogde byvoeging van biodiesel tot GTV-diesel is opvallend, maar nie onverwags nie, aangesien die biodegradeerbaarheid van die biodiesel self 'n biodegraderingskoers het wat ongeveer 20% hoër is as dié van GTV-diesel self. Die waargenome





variasie in die resultate van die biodegraderingstoets wat op die GTV-diesel en sojaboon-diesel uitgevoer is (Tabel 3) kan moontlik aan verskeie faktore toegeskryf word. Petroleumstowwe is nie baie oplosbaar in water nie en dit is te verwagte dat 'n groot hoeveelheid van die gedoseerde stof onopgelos in die medium sal bly. Die mengsels van diesel/biodiesel wat in hierdie studie gebruik is, het uit komplekse mengsels van verskeie individuele molekules bestaan waarby mikro-organismes voortdurend sal moet aanpas om die verskillende stowwe opeenvolgend te kan benut. Die dissolusiekoers van die diesel/biodiesel is afhanklik van die ewilbrium van die individuele stowwe in die mengsel en beïnvloed die biodegraderingskoers op die molekulêre vlak soos wat die koolwaterstowwe deur die mikro-organismes verbruik word.

Die probleem om biodegradering, sowel as toksisiteit in waterige media akkuraat en betroubaar te meet, is wyd gerapporteer in industriespesifieke vennootskappe waar op omgewingsprobleme, gesondheid en veiligheid gefokus word, soos CONCAWE (Conservation Of Clean Air and Water in Europe) en andere (CONCAWE 1993, 1999; Hansveit 1992). Battersby *et al.* (1999) rapporteer variasiekoëffisiënte van tussen 5% en 21% vir die biodegradering van koolwaterstowwe wat in 'n ringtoets by tien laboratoriums getoets is en waarvan die herhaalbaarheid bevestig is in ander soortgelyke internasionaal aanvaarbare ringtoetse vir biodegradering.

Die hidrofobisiteit en volatiele aard van petroleumstowwe hou ook tegniese probleme in tydens die uitvoering van toetse. Die stowwe kan aan die glaswande van die toetsflesse vassit en nie in kontak met die toetsmediums kom nie. Omdat die diesel en mengsels volatiele verbindings bevat, kan verwag word dat 'n mate van verlies aan koolwaterstowwe kan plaasvind tydens die weging en dosering van die stowwe in die flesse. In die huidige studie het die variasie vir die toets wat op die diesel-/biodieselmengsels uitgevoer is (Tabel 3) tussen 2% en 11% in omvang gewissel. Met terugskouing sou dit moontlik laer kon gewees het indien van 'n suiwer kultuur van 'n meer bekende degraderingsbakterie gebruik gemaak is. Dit sou in elk geval weinig, indien enige, relevansie inhou vir die praktyk waar 'n diverse verskeidenheid van organismes in 'n komplekse omgewing voorkom. Dit was in elk geval binne, en in meeste gevalle laer as, die waardes wat in die bogenoemde literatuur oor biodegradering vermeld word.

In die studie het die byvoeging van biodiesel die biodegradering van petroleumdiesel en sinteties geproduseerde diesel bevorder, wat die bevindinge van Zhang *et al.* (1998) en Pasqualino *et al.* (2006) bevestig. Navorsing deur Taylor en Jones (2001), Wilkinson, Nicklin en Faull (2002), Pereira en Mudge (2004) en Horel en Schiewer (2011) dui daarop dat die byvoeging van biodiesel tot gekontameneerde grond en sand die biodegradering van ru-diesel kan verbeter. Die grond is 'n baie meer komplekse omgewing waar baie fisiese, biologiese en chemiese faktore variërend optree om die afbraak te beïnvloed. Dit sou spekulatief wees om

van die resultate in waterige suspensie direk na terreine te ekstrapoleer. Dit is 'n bekende feit dat landbewerking van petroleumslak uit raffinaderye tot transformasie en die afbraak van verskeie toksiese koolwaterstowwe kan lei. Cyplik *et al.* (2011) is van oordeel dat die degradeerders in die mikrobiële konsortium, wat vir die degradering van biodiesel verantwoordelik is, in die algemeen steeds dieselfde bly as dié vir die afbraak van ru-diesel. Die huidige navorsing dui daarop dat die byvoeging van 0.8% biodiesel die biodegradering van GTV-diesel bevorder het om die kriteria vir redelike biodegradeerbaarheid te behaal soos voorgeskryf deur Girling en Fisk (2006) om sintetiese diesel se biodegradeerbaarheidseienskappe in te skat vanaf die diesel se samestellende koolwaterstowwe. Vanuit 'n biochemiese oogpunt bevestig die biodegraderingsresultate van hierdie studie dat biodieselondersteunde biodegradering van petroleumkoolwaterstowwe moontlik is. Dit geskied deur die biodegradering van die mengsels deur die skepping van gunstige toestande vir mikrobies om nie slegs die biodiesel te degradeer nie, maar terselfdertyd ook die ander, toegevoegde en moontlik problematiese koolwaterstowwe te degradeer en te metaboliseer. Wanneer die biodieselfraksie verbruik is, kan die oorblywende koolwaterstofsnelier verbruik word. Zhang *et al.* (1998) het die effek van beskikbaarheid van die toepaslike ensieme beklemtoon sodat die biochemiese prosesse vinnig kan plaasvind. Die FAME-molekules in biodiesel benodig minder ensiematiese aktivering vanweë die direkte meganisme by die geoksideerde punt van die ester. Daarenteen is hidroksilasie van die terminale koolstof by versadigde koolwaterstowwe nodig, alvorens  $\beta$ -oksidasie kan plaasvind. Bykomend is die meeste vetsuurgelykmatige koolwaterstofkettings sodat hulle inherent biologies aktiewe molekules is (Zhang *et al.* 1998).

Ondanks die probleme om sommige soorte koolwaterstof biologies te degradeer, het mikrobies die vermoë ontwikkel om dit te assimileer en as voedselbron te benut. In omgewings waar koolwaterstowwe volop is, soos grond wat byvoorbeeld met bykomende petroleumkoolwaterstowwe besoedel is, of by puntbronsvrylating van koolwaterstowwe in waterweë, is degraderingsmikrobies meer volop as in gebiede waar geen besoedeling met die koolwaterstowwe is nie. Atlas en Bartha (1992:287–339) gebruik die term '*hydrocarbonoclastic*' (letterlik koolwaterstofbreekend) om die mikro-organismes te beskryf wat koolwaterstowwe benut. Die aanname is dat klein hoeveelhede van hierdie koolwaterstofafbreekende mikrobies in alle omgewings teenwoordig is. Sodra koolwaterstowwe beskikbaar word, hetsy deur antropogeniese aktiwiteite of weens natuurlike gebeurtenisse, neem hierdie mikrobies in getalle toe en benut hulle die addisionele koolwaterstowwe ook as voedselbron indien omgewingstoestande gunstig is. Die vermoë van mikro-organismes om aan te pas by kontaminasie met koolwaterstowwe is reeds algemeen aangewend om koolwaterstofbesoedeling te bekamp deur die bioremediëring van gekontameneerde grond en water met behulp van geakklimatiseerde mikrobies (Prince, Haitmanek & Coyle Lee 2008). Dit lei tot die mineralisasie



van die koolwaterstowwe, wat dikwels giftig en skynbaar ook persisterend is, tot koolsuurgas en water.

## Gevolgtrekking

Die byvoeging van biodiesel by petroleumdiesel kan die gebruik van volhoubare alternatiewe bevorder omdat die mengsels tot superieure mate biodegradeerbaar is in vergelyking met diesel wat uit petroleum vervaardig word. Dit moet egter geïnterpreteer word met inagneming van die implikasies wat agteruitgang van die brandstof moontlik kan inhou. Die potensiele voordeel om biodiesel te gebruik om die remediëring van koolwaterstofkontaminasie te bevorder, is ook bevestig, hoewel toetsing daarvan in die omgewing nie in die studie onderneem is nie. Die studie het ook aangetoon dat die gebruik van vrylik beskikbare modelleringsagteware soos die USEPA se EPI Suite BIOWIN V.4.10-skattingprogram tesame met metodes vir die skatting van biodegradering wat deur Girling en Fisk (2006) ontwikkel is, tot sneller en meer kostedoeltreffende maniere kan lei ombrandstowwe te ontwikkel wat uit 'n omgewingsoogpunt meer aanvaarbaar is. Soos uit die literatuur blyk, kan dit dalk groter risiko's inhou tydens die berging van meer biodegradeerbare brandstowwe, tensy dit doeltreffend beheer kan word deur middel van gepaste biosied-bymiddels.

## Erkenning

Die studie is gefinansier deur Sasol Technology, Research and Development in Suid-Afrika, die National Research Foundation (NRF) en die Universiteit van Stellenbosch. Menings, bevindings, gevolgtrekkings en aanbevelings is dié van die outeurs.

## Mededingende belange

Die outeurs verklaar dat hulle geen finansiële of persoonlike verhouding(s) het wat hulle op 'n voordelige of nadelige wyse by die skryf van die artikel beïnvloed het nie.

## Outeursbydrae

Beide outeurs was betrokke by die literatuurstudie, die konseptualisering en ontwerp van die projek, asook die interpretasie van die resultate. R.M.C.A. (Stellenbosch Universiteit) het die eksperimentele werk uitgevoer onder leiding van A.J.R. (Stellenbosch Universiteit). R.M.C.A. het die eerste konsepmanuskrip geskryf wat deur A.J.R. hersien en geredigeer is.

## Literatuurverwysings

- Atlas, R.M. & Bartha, R., 1992, 'Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation', in K.C. Marshall (ed.), *Advances in microbial ecology*, Vol 12, pp. 287–338, Plenum Press, New York, NY.
- Battersby, N.S., Ciccognani, D., Evans, M.R., King, D., Painter, H.A., Peterson, D.R. *et al.*, 1999, 'An "inherent" biodegradability test for oil products: Description and results of an international ring test', *Chemosphere* 38, 3219–3235. PMID: 10390839, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00552-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00552-9)
- Bücker, F., Santestevan, N.A., Roesch, L.F., Jacques, R.J.S., Peralba, M.C.R., Camargo, F.A. de Ol. *et al.*, 2011, 'Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil', *International Biodeterioration and Biodegradation* 65, 172–178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.008>
- CONCAWE, 1993, 'Ecotoxicological testing of petroleum products: Test methodology', Report no. 92/56, prepared by CONCAWE's Petroleum Products Ecology Group, CONCAWE, Brussels.
- CONCAWE, 1999, 'A test method to assess the "inherent" biodegradability of oil products', Report no. 99/59, prepared by CONCAWE's Petroleum Products Management Group, CONCAWE, Brussels.
- Cyplik, P., Schmidt, M., Szulc, A., Marecik, R., Lisiecki, P., Heipieper, H.J. *et al.*, 2011, 'Relative quantitative PCR to assess bacterial community dynamics during biodegradation of diesel and biodiesel fuels under various aeration conditions', *Bioresource Technology* 102, 4347–4352. PMID: 21239170, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.068>
- Demirbas, A., 2007, 'Importance of biodiesel as transportation fuel', *Energy Policy* 35, 4661–4670. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>
- Escobar, J.C., Lora, E.S., Venturini, O.J., Yáñez, E.E., Castillo, E.F. & Almazan, O., 2009, 'Biofuels: Environment, technology and food security', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 1275–1287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- Girling, A.E. & Fisk, P.R. 2006, 'Technical basis for determining the environmental base-set properties of Fischer-Tropch process-derived hydrocarbon substances', Confidential Sasol Research Report.
- Hansveit, A.O., 1992, 'Biodegradability of petroleum waxes and beeswax in an adapted CO<sub>2</sub> evolution test', *Chemosphere* 25, 605–620. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90291-X](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(92)90291-X)
- Horel, A. & Schiewer, S., 2011, 'Influence of constant and fluctuating temperature on biodegradation rates of fish biodiesel blends contaminating Alaskan sand', *Chemosphere* 83, 652–660. PMID: 21382635, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.027>
- Khan, N., Warith, M.A. & Luk, G., 2007, 'A comparison of acute toxicity of biodiesel, biodiesel blends, and diesel on aquatic organisms', *Journal of the Air and Waste Management Association* 57, 286–296. PMID: 17385594, <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2007.10465333>
- Knothe, G., Kahl, J. & Van Gerpen, 2005, *The biodiesel handbook*, AOCV Press, Champaign, IL.
- Lapinskiene, A., Martinkus, P. & Rebzdaitė, V., 2006, 'Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soils', *Environmental Pollution* 142, 432–437. PMID: 16338045, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2005.10.023>
- Leung, D.Y.C., Koo, B.C.P. & Guo, Y., 2006, 'Degradation of biodiesel under different storage conditions', *Bioresource Technology* 97, 250–256. PMID: 16171682, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.006>
- Metzler, D.E., 1977, *Biochemistry*, Academic Press, London.
- Miller, N.J. & Mudge, S.M., 1997, 'The effect of biodiesel on the rate of removal and weathering characteristics of crude oil within artificial sand columns', *Spill Science and Technology Bulletin* 4, 17–33. [http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561\(97\)00030-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561(97)00030-3)
- Mittelbach, M. & Remschmidt, C., 2004, *Biodiesels – The comprehensive handbook*, Karl-Franzens University, Graz.
- Mudge, S.M. & Pereira, G., 1999, 'Stimulating biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results', *Spill Science and Technology Bulletin* 5, 353–355. [http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561\(99\)00075-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561(99)00075-4)
- OECD 301F, 1992, Organisation for Economic Co-operation and Development, 'Guideline For Testing Of Chemicals, Section 3, Degradation and Accumulation, Ready biodegradability: Manometric Respirometry test'.
- Passman, F.J., 2013, 'Microbial contamination and its control in fuels and fuel systems since 1980 –review', *International Biodeterioration and Biodegradation* 81, 88–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.08.002>
- Pasqualino, J.C., Mantané, D. & Salvadó, J., 2006, 'Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels', *Biomass and Bioenergy* 30, 874–879. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.03.002>
- Pereira, M.G. & Mudge, S.M., 2004, 'Cleaning oiled shores: Laboratory experiments testing the potential use of vegetable oil biodiesels', *Chemosphere* 54, 297–304. PMID: 14575742.
- Prince, R.C., Haitmanek, C. & Coyle Lee, C., 2008, 'The primary aerobic biodegradation of biodiesel B20', *Chemosphere* 71, 1446–1451. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.12.010>
- Schleicher, T., Werkmeister, R., Russ, W. & Meyer-Pittroff R., 2009, 'Microbial stability of biodiesel-diesel-mixtures', *Bioresource Technology* 100, 724–730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.029>
- Solano-Serena, F., Marchal, R., Lebeault, J.M. & Vandecasteele, J.P., 2000, 'Selection of microbial populations degrading recalcitrant hydrocarbons of gasoline by culture head space monitoring', *Letters in Applied Microbiology* 30, 19–22. PMID: 10728554, <http://dx.doi.org/10.1046/j.1472-765x.2000.00631.x>
- Taylor, L.T. & Jones, D.M., 2001, 'Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel', *Chemosphere* 44, 1131–1136. PMID: 11513400, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00344-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00344-1)
- Wilkinson, S., Nicklin, S. & Nicklin, J.L., 2002, 'Biodegradation of fuel oils and lubricants: Soil and water bioremediation options', *Progress in Industrial Microbiology* 36, 69–100. [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6352\(02\)80007-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6352(02)80007-8)
- Wu, T., Huang, Z., Zhang, W.-G., Fang, J.-H. & Yin, Q., 2007, 'Physical and chemical properties of GTL-Diesel fuel blends and their effects on performance and emissions of a multicylinder DI compression ignition engine', *Energy and Fuels* 21, 1908–1914. <http://dx.doi.org/10.1021/ef0606512>
- Yeboah, A., Naanwaab, C., Yeboah, C., Owens, J. & Bynum, J., 2013, 'Economic feasibility of sustainable high oilseed-based biofuel production: The case for biodiesel in North Carolina', *International Food and Agribusiness Management Review* 16, 41–65.
- Zhang, X., Peterson, C., Reece, D., Haw, R. & Möller, G., 1998, 'Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment', *Transaction of the ASAE* 41, 1423–1430. <http://dx.doi.org/10.13031/2013.17277>